

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C08G 18/10, 18/65, 18/32</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO95/26374</b> <b>(43) 国際公開日</b> 1995年10月5日(05.10.95)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP95/00528 <b>(22) 国際出願日</b> 1995年3月22日(22.03.95) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平6/57059 1994年3月28日(28.03.94) JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> サンスター技研株式会社 (SUNSTAR GIKEN KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒569 大阪府高槻市明田町7番1号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 前田信彦(MAEDA, Nobuhiko)[JP/JP] 〒660 兵庫県尼崎市稲葉元町1-7-21-403 Hyogo, (JP) 奥野辰弥(OKUNO, Tatsuya)[JP/JP] 〒520-30 滋賀県栗東市栗東町下戸山1590-4 Shiga, (JP) 服部善哉(HATTORI, Yoshiya)[JP/JP] 〒610-11 京都府京都市西京区大原野西境谷町2-9-22-504 Kyoto, (JP) 後藤錠志(GOTO, Joji)[JP/JP] 〒663 兵庫県西宮市上鳴尾町22-2 Hyogo, (JP)		<b>(74) 代理人</b> 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) <b>(81) 指定国</b> JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54) Title : THERMOSETTING COMPOSITION</b> <b>(54) 発明の名称</b> 加熱硬化性組成物 <b>(57) Abstract</b> A thermosetting composition combining excellent storage stability with cold curability and comprising (A) a polyisocyanate compound or/and an active-isocyanate-terminated urethane prepolymer prepared by the reaction of a polyol component with an excessive polyisocyanate compound and (B) a solid amine having a melting point of 50 °C or above, a median particle diameter of 20 μm or less and active surface amino groups covered by a fine powder having a median particle diameter of 2 μm or less and active surface amino groups covered by a fine powder having a median particle diameter of 2 μm or less, the weight ratio of the amine to the powder being 1/0.001-0.5.		

## (57) 要約

本発明は、優れた貯蔵安定性と低温硬化性の性能を両立させた加熱硬化性組成物を提供することを目的とする。本発明の加熱硬化性組成物は、(A)ポリイソシアネート化合物と、ポリオール成分に過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのそれぞれ単独またはそれらの混合物；および(B)融点50℃以上および中心粒径20 $\mu\text{m}$ 以下の固形アミンの表面に、中心粒径2 $\mu\text{m}$ 以下の微粉体を、該固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001~0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆した微粉体コーティングアミンから成ることを特徴とする。

### 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GE	イギリス	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CG	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ベトナム
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
		LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

### 加熱硬化性組成物

#### 技術分野

本発明は加熱硬化性組成物、更に詳しくは、接着剤、シーリング材、コーティング材、その他成形品等として有用で、特に密閉容器内での貯蔵安定性、低温硬化性、ゴム物性等に優れた加熱硬化性組成物に関する。

#### 背景技術

従来より、いわゆるイソシアネート成分にポリアミン化合物を分散せしめた一液型加熱硬化性組成物として、たとえば、ポリオール成分に過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、固形アミンと流動パラフィンの分散液を40℃以下で混合して成る、接着剤やシーリング材に適用しうる、一液型加熱硬化性組成物が知られている(特開平5-32948号公報参照)。この公知組成物は、固形アミン化合物の融点以上(たとえば80℃)の温度で硬化を起こすことから、低温硬化性に優れるが、密閉容器内での貯蔵安定性(特に40℃貯蔵)が今一つ不十分で実用レベルに至るものではなかった。

ところで、この種接着剤やシーリング材への適用において、貯蔵安定性は商品価値を決定する上で重要であり、また低温硬化性も省エネルギーや省資源の点で有用な性能とされており、かかる性能の両立が強く望まれる現状にあった。

#### 発明の開示

本発明者らは、かかる課題達成を目的として鋭意研究を進めたところ、上記イソシアネート成分と固形アミンを組合せた公知組成物において、融点50℃以上および特定中心粒径を持つ固形アミンの表面に、特定中心粒

径の微粉体を特定割合で固着させて、表面の活性アミノ基を被覆しておけば、イソシアネート成分である末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに安定状態で容易に分散して優れた貯蔵安定性を得ることができ、また加熱硬化に際しても、表面被覆された固形アミン化合物が加熱溶解によって、活性アミノ基を生成し、たとえば60～100℃×10分の低温条件で硬化を起こすことができ、しかもイソシアネート成分として末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに代えてまたは併用してポリイソシアネート化合物そのものを使用しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、(A)ポリイソシアネート化合物と、ポリオール成分に過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのそれぞれ単独またはそれらの混合物；および(B)融点50℃以上および中心粒径20μm以下の固形アミンの表面に、中心粒径の2μm以下の微粉体を、該固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001～0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆した微粉体コーティングアミンから成ることを特徴とする加熱硬化性組成物を提供するものである。

本発明における上記ポリイソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族または脂環族に属する任意のものが使用されてよく、たとえばトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、粗製TDI、ポリメチレン・ポリフェニルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレ

ンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、これらのイソシアヌレート化物、カルボジイミド化物、ビュレット化物等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供してよい。

本発明における上記末端活性イソシアネート基(NCO)含有ウレタンプレポリマー(以下、末端NCOプレポリマーと称す)は、通常のポリオール成分に過剰量のポリイソシアネート化合物をたとえばOH/NCOの当量比が1/1.2~3.5となるように反応させることにより製造することができる。反応は、要すれば適当な反応溶媒(たとえば酢酸エチル、トルエン、キシレン)および反応触媒(たとえばジブチル錫ジラウレート等の有機錫系触媒、オクチル酸ビスマス等のビスマス系触媒、1,4-ジアザ[2.2]ビスクロオクタン等の三級アミン系触媒)の存在下、通常常温乃至60~90℃で1~7時間の条件で行うことができる。得られる末端NCO含有プレポリマーは通常、末端NCO含有量0.5~5%(重量%、以下同様)、粘度5000~500000cps/20℃に設定されておればよい。

なお、上記ポリオール成分としては、たとえば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖などの多価アルコールにプロピレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドとを付加重合したポリエーテルポリオール類；エチレングリコール、プロピレングリコールおよびこれらのオリゴグリコール類；ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール類；ポリカプロラクトンポリオール類；ポリエチレンアジペートのようなポリエステルポリオール類；ポリブタジエンポリオール類；ヒマシ油のようなヒドロキシル基を有する高級脂肪酸エステル類；ポリエ

ーテルポリオール類またはポリエステルポリオール類にビニルモノマーをグラフト化したポリマーポリオール類等が挙げられる。

本発明においてイソシアネート成分である成分(A)として、上述のポリイソシアネート化合物そのもの単独、もしくは末端NCO含有プレポリマー単独またはこれらを併用混合して使用する。

本発明における上記固形アミンとしては、融点50℃以上の芳香族または脂肪族に属する任意のものが使用されてよく、たとえば4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノビフェニル、2,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、2,4-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,3-トリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,5-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、3,4-トリレンジアミン等の芳香族、1,12-ドデカンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン等の脂肪族が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供してよい。かかる固形アミンは、中心粒径20μm以下、好ましくは3~15μmに調整する。20μmを越える中心粒径では、加熱硬化したポリウレタンが不完全反応硬化となり、所望の物性が得られない傾向となる。

本発明において成分(B)である上記微粉体コーティングアミンは、上述の固形アミンを所定の中心粒径範囲に粉碎しつつ、同時にこれに微粉体を加えて該微粉体が所定の中心粒径範囲となるように混合粉碎して、固形アミンの表面に微粉体を固着させるせん断摩擦式混合方式により製造される。また、予め微粉碎した固形アミンを微粉体と共に高速衝撃式混合攪拌機ま

たは圧縮せん断式混合攪拌機を用いることにより、微粉体コーティングアミンを製造することができ、この方式、特に高速衝撃式混合攪拌機を用いた場合がより好ましい。

上記微粉体としては、無機系または有機系の中から任意に使用することができ、たとえば無機系として酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ジルコニア、カーボン、アルミナ、タルク等、また有機系としてポリ塩化ビニル、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供する。使用量は、固形アミンと微粉体の重量比が $1/0.001 \sim 0.5$ 、好ましくは $1/0.002 \sim 0.4$ となるように選定する。微粉体の比率が0.001未満であると、貯蔵安定性の効果が認められず、また0.5を越えても、貯蔵安定性がそれ以上に改善されなくなる。

このように固形アミンと微粉体を混合粉碎することにより、静電気が発生して固形アミンの表面に微粉体が固着するか、または混合攪拌機の機械力により、発生する摩擦、衝撃、圧縮せん断等による発熱によって固形アミンの局所的な熔融固着現象で微粉体が固着するか、あるいは固形アミンの表面に物理的に投錨ないし埋設固着するか、さらには化学的に活性化して固着することなどが予測される(すなわち、固形アミンの表面の活性アミノ基( $\text{NH}_2$ )は、微粉体で被覆された状態となる)。なお、固着した微粉体の中心粒径は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に設定されていることが重要で、 $2\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、固形アミンの表面に固着しなくなる。

かかる微粉体コーティングアミンは、上記イソシアネート成分(A)の硬化剤として作用するが、さらに液状イソシアネート化合物と反応させて(通常、融点以下の温度で行う)、残存する活性アミノ基を不活性化してもよい。

上記液状イソシアネート化合物としては、たとえばクルードMDI、p-トルエンスルホニルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、TDI、n-オクタデシルイソシアネート等が挙げられる。液状イソシアネート化合物の割合は通常、固形アミンの $\text{NH}_2$ と $\text{NCO}$ の当量比が $1/0.01 \sim 0.5$ となるように選定すればよい。かかる液状イソシアネート化合物による不活性化処理によって、前記微粉体による被覆処理のみの場合に比べて、貯蔵安定性がより向上する。なお、上記当量比において、 $\text{NCO}$ が $0.01$ 未満であると、貯蔵安定性の所望の向上効果が得られず、また $0.5$ を越えると、貯蔵安定性のさらなる改善が得られなくなる傾向にある。

このように微粉体による被覆処理および要すれば液状イソシアネート化合物による不活性化処理によって得られる微粉体コーティングアミン(B)は、硬化温度(通常、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ )で活性化され、加熱活性化後に存在する $\text{NH}_2$ がイソシアネート成分(A)の $\text{NCO}$ との硬化反応に関与する。従って、両成分(A)、(B)の配合比は通常、加熱活性化後の $\text{NH}_2$ と $\text{NCO}$ の当量比が $1/0.5 \sim 2.0$ となるように選定すればよい。

本発明に係る加熱硬化性組成物は、上述のイソシアネート成分(A)および微粉体コーティングアミン(B)を配合した系で構成されるが、必要に応じて、硬化物の物性、特に圧縮永久歪み等に対する強靱な耐久性を付与せしめるため、成分(C)として二官能以上のエポキシ樹脂を適量添加されてよい。

上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、F型、AD型、フェノール型、クレゾール型、環状脂肪族系、グリシジルエステル系、グリシジルアミン系等が挙げられ、特に液状のものが好ましい。かかるエポキシ樹脂(C)の添加によって、加熱硬化に際し、イソシアネート成分(A)と固



形アミンの反応に加えて、該エポキシ樹脂(C)と固形アミンの反応が起こり、この三次元化反応に基づき網状構造を採ることから、上記強靱な耐久物性を具備した硬化物を形成することができる。エポキシ樹脂(C)は通常、イソシアネート成分(A)100部(重量部、以下同様)に対して1~15部の範囲で用いる。1部未満であれば、エポキシ樹脂(C)の物性が期待できず、また15部を越えると、ポリウレタン硬化物のゴム物性が損なわれる。なお、エポキシ樹脂(C)の物性を所望する場合には、該エポキシ樹脂(C)をリッチにすることもできる。

さらに必要に応じて、通常の添加剤、たとえばウレタン触媒、溶剤(たとえば極性の小さい溶剤として、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、脂環族炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、エーテル類、エステル類、ケトン類等が挙げられ、特に脂肪族炭化水素系の溶剤が望ましい)、可塑剤(たとえばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、トリオクチルホスフェート、エポキシ系可塑剤、トルエン・スルホンアミド、クロロパラフィン、アジピン酸エステル、ヒマシ油等)、揺変剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、密着剤、脱水剤等を適量配合されてよい。

なお、上記ウレタン触媒としては、DBU[1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7]、DBUフェノール塩、DBUオクチル酸塩、DBUギ酸塩などのDBU系；モノアミン(トリエチルアミン等)、ジアミン(N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等)、トリアミン(テトラメチルグアニジン等)、環状アミン(トリエチレンジアミン等)、アルコールアミン(ジメチルアミノメタノール等)、エーテルアミン[ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル等]などのアミン系；Sn系(ジブチル錫ジラウ

レート、オクチル酸錫等)、Pb系(オクチル酸鉛等)、Zn系(オクチル酸亜鉛等)などの有機カルボン酸金属塩; 2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾールなどのイミダゾール系が挙げられる。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、例文中、「部」とは「重量部」を意味する。

##### 製造例 1 : 末端NCO含有プレポリマーの製造

平均分子量2000のポリエーテルポリオール(旭硝子(株)製、エクセノール2020)79.3部とジフェニルメタンジイソシアネート20.7部とを、温度80℃で2時間反応させ、末端NCO含有量3.5%、粘度20000cps/20℃の末端NCO含有プレポリマーを得る。

##### 製造例 2 : 微粉体コーティングアミンの製造

中心粒径約2mmの1,12-ドデカンジアミン(融点71℃)83.3部と中心粒径約0.3μmのポリ塩化ビニル微粉体16.7部を混合し、ジェットミルにて粉碎することにより、中心粒径約10μmの微粉体コーティングアミン100部を得る。

##### 実施例 1

製造例1の末端NCO含有プレポリマー90.9部と製造例2の微粉体コーティングアミン9.1部を、ケミスターラーで混合分散して、一液型加熱硬化性組成物を調製する。

##### 実施例 2

製造例2の微粉体コーティングアミン12.4部と液状イソシアネート化合物(バイエル社製、スミジュール44V-20)2.5部を混合分散して不活性化した後(NH<sub>2</sub>/NCO=1/0.18)、これと製造例1の末端NCO含有プレポリマー85.1部をケミスターラーで混合分散して、

一液型加熱硬化性組成物を調製する。

### 実施例 3

製造例 2 の微粉体コーティングアミン 12.5 部と液状イソシアネート化合物(バイエル社製、アディティブ T I) 1.1 部を混合分散して不活性化した後( $\text{NH}_2/\text{NCO}=1/0.04$ )、これと製造例 1 の末端 NCO 含有プレポリマー 80.4 部およびエポキシ樹脂(油化シェル社製、エピコート 828) 6 部をケミスターラーで混合分散して、一液型加熱硬化性組成物を調製する。

### 比較例 1

中心粒径約 2 mm の 1,12-ドデカンジアミンを、ジェットミルで粉碎して中心粒径約 10  $\mu\text{m}$  とする。

かかる微粉碎アミン 7.7 部と製造例 1 の末端 NCO 含有プレポリマー 92.3 部を、ケミスターラーで混合分散して一液型加熱硬化性組成物を調製する。

### 比較例 2

中心粒径 10  $\mu\text{m}$  に調製した 1,12-ドデカンジアミン 7.5 部と流動パラフィン 11 部を混合分散し、これに製造例 1 の末端 NCO 含有プレポリマー 79.4 部を混合分散して、一液型加熱硬化性組成物を調製する。

### 性能試験

#### (1) 貯蔵安定性

実施例 1～3 および比較例 1、2 の組成物をそれぞれ、40℃で密閉貯蔵し、経日(1～14日)後の上昇した粘度を測定し(但し、貯蔵直前の粘度を 100 とする)、結果を下記表 1 に示す。

#### (2) 100℃硬化性と物性測定

実施例 1～3 および比較例 1、2 の組成物をそれぞれ、剥離紙上に乾燥

膜厚 2 mm にて塗布し、100℃で10分間加熱硬化を行った後、形成する硬化膜の3号ダンベル物性を測定し、結果を下記表1に示す。

### (3) ゲル化時間

実施例1～3および比較例1、2の組成物をそれぞれ、ホットプレート上に膜厚 200  $\mu\text{m}$  にて塗布し、100℃でゲル化するまでの時間を測定し、結果を下記表1に示す。

表 1

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
(1) 40℃貯蔵安定性					
1日経過	140	127	135	231	186
7日経過	170	160	150	328	498
14日経過	180	165	185	537	ゲル化
(2) 100℃×10分					
3号ダンベル物性					
破断強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	21.9	29.8	35.5	22.3	15.6
破断伸び (%)	280	300	260	270	200
(3) ゲル化時間	10秒 以下	10秒 以下	10秒 以下	10秒 以下	10秒 以下

### 製造例3：微粉体コーティングアミンの製造

中心粒径約 8  $\mu\text{m}$  の 1, 12-ドデカンジアミン(融点 71℃) 76.9 部と中心粒径約 0.02  $\mu\text{m}$  の超微粒子酸化チタン 23.1 部を混合し、Hi-X ミキサー(日清エンジニアリング(株)製)にて複合化処理することによ

り、中心粒径約  $8\text{ }\mu\text{m}$  の微粉体コーティングアミン 100 部を得る。

製造例 4：微粉体コーティングアミンの製造

中心粒径約  $12\text{ }\mu\text{m}$  の 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(融点  $91^{\circ}\text{C}$ ) 98 部に、n-ヘキサンに中心粒径約  $0.02\text{ }\mu\text{m}$  の疎水シリカ 2 部を分散させたものをディスパコート(日清エンジニアリング(株)製)より湿式複合化処理することにより、中心粒径約  $12\text{ }\mu\text{m}$  の微粉体コーティングアミン 100 部を得る。

製造例 5：微粉体コーティングアミンの製造

中心粒径  $2\text{ mm}$  の 1, 10-ドデカンジアミン(融点  $62^{\circ}\text{C}$ ) 71.4 部と中心粒径  $0.02\text{ }\mu\text{m}$  の酸化チタン 28.6 部を混合し、ジェットミルにて粉碎することにより、中心粒径約  $10\text{ }\mu\text{m}$  の微粉体コーティングアミン 100 部を得る。

実施例 4

製造例 1 の末端 NCO 含有プレポリマー 86.5 部と製造例 3 の微粉体コーティングアミン 11.4 部、そして液状イソシアネート化合物(スミジュール 44V-20) 2.1 部をケミスターラーで混合分散して、一液型加熱硬化性組成物を調製する。

実施例 5

製造例 1 の末端 NCO 含有プレポリマー 90.9 部と製造例 4 の微粉体コーティングアミン 8.3 部、そして液状イソシアネート化合物(スミジュール 44V-20) 0.8 部をケミスターラーで混合分散して、一液型加熱硬化性組成物を調製する。

実施例 6

製造例 1 の末端 NCO 含有プレポリマー 89.2 部と製造例 5 の微粉体コーティングアミン 8.9 部をケミスターラーで混合分散後、液状イソシ

アネート化合物(スミジュール44V-20)1.9部をケミスターラーで再分散して、一液型加熱硬化性組成物を調製する。

#### 実施例7

製造例1の末端NCO含有プレポリマー84.2部と、製造例3で超微粒子酸化チタンの代わりに中心粒径0.02 $\mu$ mの疎水シリカを用いて得られる微粉体コーティングアミン12.8部、そして液状イソシアネート化合物(バイエル社製、アディティブTI)3.0部をケミスターラーで混合分散して、一液型加熱硬化性組成物を調製する。

実施例4～7の一液型加熱硬化性組成物について、それぞれ前記と同じ性能試験を行い、結果を下記表2に示す。

表2

	実 施 例			
	4	5	6	7
(1)40℃貯蔵安定性				
7日経過	111	115	160	130
14日経過	114	120	170	135
(2)100℃×10分				
3号ダンベル物性				
破断強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	45.0	51	40	48
破断伸び (%)	200	180	200	170
(3)ゲル化時間	10秒 以下	10秒 以下	10秒 以下	10秒 以下

産業上の利用の可能性

本発明組成物(実施例 1～7)によれば、低温硬化時(100℃×10分)の物性を一定水準に保持しつつ、貯蔵安定性が向上しうることが認められ、用途展開としてシーリング材、コーティング材(塗料を含む)、接着剤、その他成形品等に適用できる。

請 求 の 範 囲

1. (A)ポリイソシアネート化合物と、ポリオール成分に過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのそれぞれ単独またはそれらの混合物; および

(B)融点50℃以上および中心粒径20 μm以下の固形アミンの表面に、中心粒径2 μm以下の微粉体を、該固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001~0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆した微粉体コーティングアミン;

から成ることを特徴とする加熱硬化性組成物。

2. 成分(A)と成分(B)の配合比が、加熱活性化後のアミノ基とイソシアネート基の当量比が1/0.5~2.0となるように選定される請求の範囲1に記載の加熱硬化性組成物。

3. 成分(B)の微粉体コーティングアミンが、さらに液状イソシアネート化合物との反応により、残存する活性アミノ基が不活性化されており、かつ該液状イソシアネート化合物の割合が固形アミンのアミノ基とイソシアネート基の当量比1/0.01~0.5となるように選定される請求の範囲1または2のいずれか1つに記載の加熱硬化性組成物。

4. 成分(C)として2官能以上のエポキシ樹脂を添加した請求の範囲1乃至3のいずれか1つに記載の加熱硬化性組成物。

5. 融点50℃以上および中心粒径20 μm以下の固形アミンの表面に、中心粒径2 μm以下の微粉体を、該固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001~0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆したことから成る微粉体コーティングアミン。

6. さらに液状イソシアネート化合物との反応により、残存する活性アミノ基が不活性化されており、かつ該液状イソシアネート化合物の割合が



固形アミンのアミノ基とイソシアネート基の当量比  $1/0.01 \sim 0.5$  となるように選定される請求の範囲5に記載の微粉体コーティングアミン。

7. 硬化剤として用いる請求の範囲5または6に記載の微粉体コーティングアミン。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00528

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/10, C08G18/65, C08G18/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/00-87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-502436, A (Teroson GmbH.), August 24, 1989 (24. 08. 89), Claim, example 2, upper right column, page 3 & WO, 88/06165, A1 & US, 4950715, A	1 - 7
A	JP, 61-55109, A (Bayer AG.), March 19, 1986 (19. 03. 86), Claim, line 9, upper left column, page 3 to examples 1 to 10, line 19, upper right column, page 8 & EP, 171015, A2 & DE, 3429149, A1 & US, 4663415, A	1 - 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 12, 1995 (12. 06. 95)

Date of mailing of the international search report

June 27, 1995 (27. 06. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/10, C08G18/65, C08G18/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/00-87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年  
日本国公開実用新案公報 1971-1995年  
日本国登録実用新案公報 1994-1995年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-502436, A (テロソン・ゲゼルシャフト・ミット・ ベシユレンクテル・ハフツング), 24. 8月. 1989 (24. 08. 89), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄, 実施例2 & WO, 88/06165, A1 & US, 4950715, A	1-7
A	JP, 61-55109, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 19. 3月. 1986 (19. 03. 86), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第9行-第8頁右上欄第19行,	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 06. 95

国際調査報告の発送日

27.06.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和



4 J

9 4 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き)、 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	<p>実施例 1 - 10 &amp; EP, 171015, A2 &amp; DE, 3429149, A1 &amp; US, 4663415, A</p>	